

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-049279

(43)Date of publication of application : 18.02.1992

(51)Int.Cl.

C07D213/61  
 A01N 43/40  
 A01N 43/40  
 A01N 43/54  
 C07D213/68  
 C07D213/70  
 C07D213/74  
 C07D239/30  
 C07D239/34  
 C07D239/36  
 C07D239/38  
 C07D239/42  
 C07D401/04  
 C07D403/04

(21)Application number : 02-155334

(71)Applicant : NIPPON BAYERAGROCHEM KK

(22)Date of filing : 15.06.1990

(72)Inventor : KUME TOYOHICO  
 GOSHIMA TOSHIO  
 KAJI SHUZO  
 YANAGI AKIHIKO  
 HAYAKAWA HIDENORI

## (54) HERBICIDAL 2,4,6-TRISUBSTITUTED AROMATIC HETEROCYCLIC COMPOUND

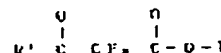
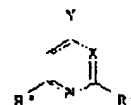
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: The compound of formula I [X is -CH= or -N=; Y is halogen, OH, 1-4C alkoxy, alkylthio, etc.; R1 is halogen, 1-4C alkyl, (1-4C haloalkyl- substituted) phenyl, (1-4C alkyl-substituted) pyridyl or 3-6C branched alkyl; R2 is halogen, (1-4C haloalkyl-substituted) phenyl or 3-6C branched alkyl; with a proviso].

EXAMPLE: 2-(4'-Chlorophenyl)-4-hydroxy-6-(2"-methylphenyl)pyrimidine.

USE: An active component of herbicide. It kills all plants grown on undesirable area and acts as a non-selective or a selective herbicide according to the concentration in use.

PREPARATION: The compound of formula I wherein X is -N= and Y is OH can be produced by reacting a compound of formula II (R is lower alkyl) with a compound of formula III in an inert solvent (e.g. methanol) in the presence of an acid acceptor (preferably sodium methoxide, etc.).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-49279

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>C 07 D 213/61  
A 01 N 43/40

識別記号

1 0 1 E  
1 0 1 J

庁内整理番号

6701-4C  
8930-4H  
8930-4H※

⑭ 公開 平成4年(1992)2月18日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全14頁)

⑮ 発明の名称 除草性 2, 4, 6-トリ置換芳香族ヘテロ環類

⑯ 特 願 平2-155334

⑰ 出 願 平2(1990)6月15日

⑱ 発 明 者 久 米 豊 彦 東京都日野市旭が丘 6-7-8  
 ⑱ 発 明 者 五 島 敏 男 栃木県下都賀郡国分寺町小金井214-18  
 ⑱ 発 明 者 加 持 集 三 栃木県小山市本郷町 2-7-41  
 ⑱ 発 明 者 柳 顕 彦 栃木県小山市駅南町 1-21-1  
 ⑱ 発 明 者 早 川 秀 則 栃木県小山市駅南町 3-17-20  
 ⑲ 出 願 人 日本バイエルアグロケム株式会社 東京都中央区日本橋本町 2丁目 7 番 1 号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 川原田 一穂  
 最終頁に続く

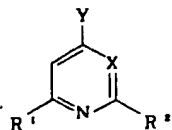
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

除草性 2, 4, 6-トリ置換芳香族  
ヘテロ環類

## 2. 特許請求の範囲

(1) 式:



式中、Xは、-CH=又は-N=を示し、

Yは、ハロゲン原子、

ヒドロキシ基、

炭素数1-4のアルコキシ基、

炭素数1-4のアルキルチオ基又は

炭素数1-4のアルキルアミノ基を示し、

R¹は、ハロゲン、炭素数1-4のアルキル

又は

炭素数1-4のハロアルキルによって置換  
されているフェニル基、

炭素数1-4のアルキルによって置換され  
ていてもよいビリジル基若しくは、炭素数  
3-6の分岐状アルキル基を示し、そして  
R²は、ハロゲン又は炭素数1-4のハロア  
ルキルによって置換されているフェ  
ニル基、若しくは、炭素数3-6の分岐状  
アルキル基を示す、

ただし、Xが-CH=を示す場合、R²は、  
炭素数3-6の分岐状アルキル基を示し、ま  
たR¹及びR²が同時にフェニル基を示す場  
合、該フェニル基の少なくとも一つは置換基  
を有する、

で表される2, 4, 6-トリ置換芳香族ヘテロ環類。

(2) Xが、-CH=又は-N=を示し、

Yが、ハロゲン原子、

ヒドロキシ基、

炭素数1-2のアルコキシ基、又は

炭素数1-2のアルキルチオ基を示し、

R¹が、ハロゲン、炭素数1-2のアルキル  
又はトリフルオロメチルによって置換され

ていてもよいフェニル基、

メチルによって置換されていてもよいピリジル基又は炭素数4-6の分岐状アルキル基を示し、そして

$R^2$  が、ハロゲン又はトリフルオロメチルによって置換されていてもよいフェニル基、若しくは、

炭素数4-6の分岐状アルキル基を示す、ただし、Xが $-CH=$ を示す場合、 $R^2$  は、炭素数4-6の分岐状アルキル基を示し、また $R^1$  及び $R^2$  が同時にフェニル基を示す場合、該フェニル基の少なくとも一つは置換基を有する、請求項(1)記載の化合物。

(3) Xが、 $-CH=$ 又は $-N=$ を示し、

Yが、クロル原子、

ヒドロキシ基、

メチルチオ基を示し、

$R^1$  が、クロル、メチル又はトリフルオロメチルによって置換されていてもよいフェニル基又はtert-ブチル基を示し、そして

又は

炭素数1-4のハロアルキルによって置換されていてもよいフェニル基、

炭素数1-4のアルキルによって置換されていてもよいピリジル基若しくは、炭素数3-6の分岐状アルキル基を示し、そして $R^2$  は、ハロゲン又は炭素数1-4のハロアルキルによって置換されていてもよいフェニル基、若しくは、炭素数3-6の分岐状アルキル基を示す、

ただし、Xが $-CH=$ を示す場合、 $R^2$  は、炭素数3-6の分岐状アルキル基を示し、また $R^1$  及び $R^2$  が同時にフェニル基を示す場合、該フェニル基の少なくとも一つは置換基を有する、

で表される2,4,6-トリ置換芳香族ヘテロ環類を有効成分として含有する除草剤。

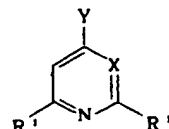
### 3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な2,4,6-トリ置換芳香族ヘテロ環類、その製法及びその除草剤としての利用に

$R^2$  が、フルオル、クロル又はトリフルオロメチルによって置換されていてもよいフェニル基又はtert-ブチル基を示す、

ただし、Xが $-CH=$ を示す場合、 $R^2$  は、tert-ブチル基を示し、そして $R^1$  及び $R^2$  が同時にフェニル基を示す場合、該フェニル基の少なくとも一つは置換基を有する、請求項(1)又は請求項(2)記載の化合物。

(4) 式：



式中、Xは、 $-CH=$ 又は $-N=$ を示し、

Yは、ハロゲン原子、

ヒドロキシ基、

炭素数1-4のアルコキシ基、

炭素数1-4のアルキルチオ基又は

炭素数1-4のアルキルアミノ基を示し、

$R^1$  は、ハロゲン、炭素数1-4のアルキル

関する。

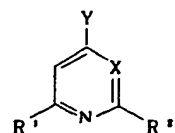
本願出願日前すでに、4-置換-2,6-ジフェニルピリジン誘導体(特開昭64-72号)、

5-置換-2,4-ジフェニルピリミジン誘導体(EP-A 0354766)が除草性化合物として、

ピリジルピリミジン誘導体(特開昭63-264478号)が植物病害防除剤として、更には

2-tert-ブチル-6-メトキシフェニル-4-メチルチオピリジン[シンセシス(Synthesis), 1987, p 839]及び2-tert-ブチル-6-フェニルピリジン(ヘテロサイクルズ(Heterocycles), 3巻, p 1145, 1975)が知られている。

この度、本発明者等は下記式(1)の2,4,6-トリ置換芳香族ヘテロ環類の合成に成功し、該式(1)化合物が除草活性を有することを見出した。



(1)

式中、Xは、 $-CH=$ 又は $-N=$ を示し、  
Yは、ハロゲン原子、

ヒドロキシ基、

炭素数1-4のアルコキシ基、

炭素数1-4のアルキルチオ基又は

炭素数1-4のアルキルアミノ基を示し、

$R^1$  は、ハロゲン、炭素数1-4のアルキル

又は

炭素数1-4のハロアルキルによって置換

されていてもよいフェニル基、

炭素数1-4のアルキルによって置換され

ていてもよいビリジル基若しくは、炭素数

3-6の分岐状アルキル基を示し、そして

$R^2$  は、ハロゲン又は炭素数1-4のハロア

ルキルによって置換されていてもよいフェ

ニル基、若しくは、

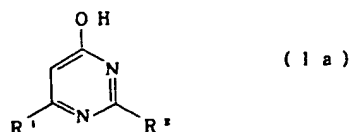
炭素数3-6の分岐状アルキル基を示し、

ただし、Xが $-CH=$ を示す場合、 $R^2$  は、

炭素数3-6の分岐状アルキル基を示し、ま

た $R^1$  及び $R^2$  が同時にフェニル基を示す場

式：

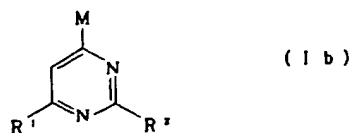


式中、 $R^1$  及び $R^2$  は前記と同じ、

で表される化合物と、ハロゲン化剤とを反応させ  
ることにより得られ、

製法c)：〔式(I)中、Xが $-N=$ を示し、且  
つYが炭素数1-4のアルコキシ基  
又は炭素数1-4のアルキルチオ基  
を示す場合、Yを $Y^1$  とする〕

式：



式中、 $R^1$  及び $R^2$  は前記と同じ、そしてM

はハロゲン原子を示す、

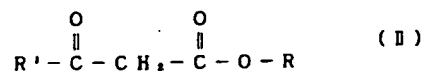
で表される化合物と、

合、該フェニル基の少なくとも一つは置換基  
を有する。

本発明式(I)の化合物は、例えば、下記の方  
法、即ち、

製法a)：〔式(I)中、Xが $-N=$ を示し、且  
つYがヒドロキシ基を示す場合〕

式：



式中、 $R^1$  は前記と同じ、そしてRは低級ア  
ルキル基を示す、

で表される化合物と

式：



式中、 $R^2$  は前記と同じ

で表される化合物とを反応させることにより、得  
られ、

製法b)：〔式(I)中、Xが $-N=$ を示し、且  
つYがハロゲン原子を示す場合〕

式：

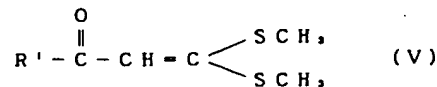


式中、 $Y^1$  は前記と同じ、

で表される化合物とを反応させることにより得ら  
れ、そして

製法d)：〔式(I)中、Xが $-CH=$ を示し、  
且つYがメチルチオ基を示す場合〕

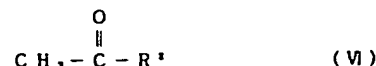
式：



式中、 $R^1$  は前記と同じ、

で表される化合物と、

式：



式中、 $R^2$  は前記と同じ、

で表される化合物とを反応させることにより得ら  
れる。

本発明式(I)の2,4,6-トリ置換芳香族へ

テロ類は良好な除草作用を現す。

本発明式(1)の化合物、並びに上記の式(1)の化合物の各製造中間体に於いて、ハロゲン原子は、フルオル、クロル、ブロム、ヨードを示し、好ましくは、フルオル、クロル又はブロムを示し、特に、クロルを示す。

炭素数1-4のアルキル基、並びに炭素数1-4のアルコキシ基、同アルキルチオ基、同アルキルアミノ基及び同ハロアルキル基の各炭素数1-4のアルキル部分はメチル、エチル、プロピル、iso-プロピル、n-(iso-, sec-又はtert-)ブチルを示し、好ましくはメチル又はエチルを示す。

また低級アルキル基は、上記炭素数1-4のアルキル基に準ずる定義を示す。

炭素数1-4のハロアルキル基のハロゲン部分は、上記に示したと同じ各原子を示し、好ましくは、フルオル又はクロルを示し、特に、フルオルを示し、ハロアルキル基は好ましくは、トリフルオロメチル基を示す。

炭素数4-6の分岐状アルキル基を示し、そして

ただし、Xが-C H=を示す場合、R<sup>1</sup>は、炭素数4-6の分岐状アルキル基を示し、またR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が同時にフェニル基を示す場合、該フェニル基の少なくとも一つは置換基を有する化合物をあげることができる。

更に、特に好ましい例は、

Xが、-C H=又は-N=を示し、

Yが、クロル原子、

ヒドロキシ基、

メチルチオ基を示し、

R<sup>1</sup>が、クロル、メチル又はトリフルオロメチルによって置換されていてもよいフェニル基を示し、

R<sup>2</sup>が、フルオル、クロル又はトリフルオロメチルによって置換されていてもよいフェニル基又はtert-ブチル基を示し、

ただし、Xが-C H=を示す場合、R<sup>1</sup>は、tert-ブチル基を示し、またR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が同時にフ

炭素数3-6の分岐状アルキル基は、iso-プロピル、iso-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、iso-ペンチル、ネオペンチル、tert-ペンチル、iso-ヘキシル又は1-エチル-1-メチルプロピルを示し、好ましくはtert-ブチルを示す。

本発明式(1)の化合物に於いて、その好ましい例は、

Xが、-C H=又は-N=を示し、

Yが、ハロゲン原子、

ヒドロキシ基、

炭素数1-2のアルコキシ基、

炭素数1-2のアルキルチオ基又は

炭素数1-2のアルキルアミノ基を示し、

R<sup>1</sup>が、ハロゲン、炭素数1-2のアルキル又はトリフルオロメチルによって置換されていてもよいフェニル基、

メチルによって置換されていてもよいピリジル基又は炭素数4-6の分岐状アルキル基を示し、

R<sup>2</sup>が、ハロゲン又はトリフルオロメチルによって置換されていてもよいフェニル基、若しくは、

フェニル基を示す場合、該フェニル基の少なくとも一つは置換基を有する化合物をあげることができる。

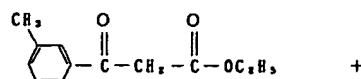
そして、本発明式(1)の化合物の具体例としては、特に、下記の化合物を例示することができる。

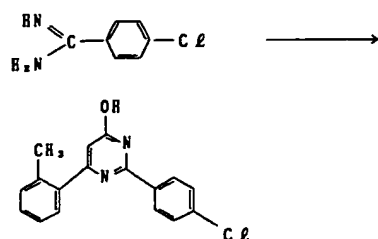
2-(4'-クロロフェニル)-6-(2'-メチルフェニル)-4-メチルチオピリミジン、

2-tert-ブチル-6-(2'-メチルフェニル)-4-メチルチオピリジン、

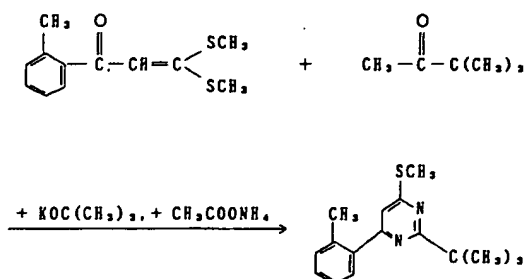
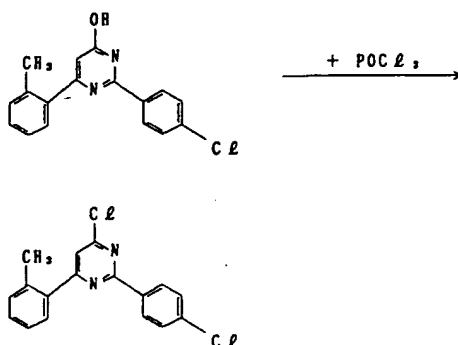
2-tert-ブチル-6-(2'-メチルフェニル)-4-メチルチオピリミジン。

製法a)に於いて、原料として、例えば2'-メチルベンゾイル酢酸エチルエステルと、4-クロロフェニルグアニジンとを用いると、反応式は下記で表される。





製法 b) に於いて、原料として、例えば  
2-(4'-クロロフェニル)-4-ヒドロキシ-  
6-(2'-メチルフェニル)ピリミジンとオキシ  
塩化リンとを用いると、反応式は下記で表される。

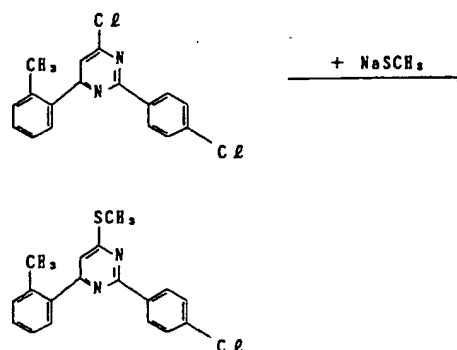


上記製法 a) に於いて、原料である式 (II) の  
化合物は、前記 R' 及び R の定義に基づいたもの  
を意味し、好ましくは前記好ましい定義と同義を  
示す。

式 (II) の化合物は、有機化学の分野ではよく  
知られたものであり、その代表例としては、2'-  
メチルベンゾイル酢酸エチルエステルを例示でき  
る。

上記製法 a) に於いて、もう一つの原料である  
式 (III) の化合物は、前記 R' の定義に基づいた  
ものを意味し、好ましくは、前記好ましい定義と  
同義を示す。

製法 c) に於いて、原料として、例えば  
4-クロロ-2-(4'-クロロフェニル)-4-  
(2'-メチルフェニル)ピリミジンと、メチルメ  
ルカブトナトリウムとを用いると、反応式は下記  
で表される。



製法 d) に於いて、原料として、例えば  
3,3-ビス(メチルチオ)-1-(2'-メチル  
フェニル)-2-プロペン-1-オンと、ビナコ  
ロンとを用いると、反応式は下記で表される。

式 (III) の化合物は、ヨーロッパ特許公開第16  
972 号等に記載された公知のものであり、その代  
表例としては、4-クロロフェニルグアニジンをも  
例示できる。

上記製法 b) に於いて、原料である (I a) の  
化合物は、前記 R' 及び R' の定義に基づいたも  
のを意味し、好ましくは、前記好ましい定義と同  
義を示す。

式 (I a) の化合物は、上記製法 a) によつて  
得ることができ、その代表例として、2-(4'-  
クロロフェニル)-4-ヒドロキシ-6-(2'-  
メチルフェニル)ピリミジンを例示できる。

上記製法 b) に於いて、使用されるハロゲン化  
剤は、例えば下記のものを例示できる。

オキシ塩化リン、  
五塩化リン、  
オキシ臭化リン、及び  
五臭化リン。

上記製法 c) に於いて、原料である式 (I b)  
の化合物は、前記 R'、R' 及び M の定義に基づ

いたものを意味する。

式 (I b) に於いて  $R^1$  及び  $R^2$  は、好ましくは、前記の好ましい定義と同義を示し、 $M$  は好ましくはクロルを示す。

式 (I b) の化合物は、上記製法 b) によって得ることができ、その代表例として、4-クロロ-2-(4'-クロロフェニル)-4-(2'-メチルフェニル)ピリミジンを例示できる。

上記製法 c) に於いて、原料である式 (IV) の化合物は、前記  $Y^1$  の定義に基づいたものを意味する。

式 (IV) の化合物に於いて、 $Y^1$  は好ましくは、炭素数 1-2 のアルコキシ基又は、炭素数 1-2 のアルキルチオ基を示す。

式 (IV) の化合物は、有機化学の分野では、よく知られたもので、その代表例として、メチルメルカプトナトリウムをあげることができる。

上記製法 d) に於いて、原料である式 (V) の化合物は、前記  $R^1$  の定義に基づいたものを意味する。

レングリコールメチルエステル；アルコール類例えば、メタノール、エタノール、iso-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール；スルホン、スルホキシド類例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン；および塩基例えば、ピリジン等を挙げることができる。

製法 a) を実施するにあたっては、酸結合剤の存在下で行うことが好ましく、斯かる酸結合剤としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩およびアルコラートを挙げることができる。

製法 a) は、実質的に広い温度範囲内において実施することができる。一般には、約 20~約 200℃、好ましくは、約 50~150℃の間で実施できる。また、諸反応は常圧の下で行うことが望ましいが、加圧または減圧下で操作することもできる。

製法 a) を実施するに当っては、例えば式 (II) の化合物 1 モルに対し、式 (III) の化合物を 1 モル量乃至 1.5 倍モル、不活性溶媒例えばメタノール中、1 モル量乃至 2.4 倍モル量のメトキシナト

式 (V) の化合物に於いて、 $R^1$  は好ましくは前記の好ましい定義と同義を示す。

式 (V) の化合物は、例えば、公知刊行物のシンセシス (Synthesis), 1987, 9 巻, p 839~841 等に記載される公知のものであり、その代表例としては、3,3-ビス(メチルチオ)-1-(2'-メチルフェニル)-2-プロペン-1-オンを例示できる。

同じく原料である式 (VI) の化合物は、前記  $R^2$  の定義に基づいたものを意味する。

式 (VI) の化合物に於いて、 $R^2$  は好ましくは前記の好ましい定義と同義を示す。

式 (VI) の化合物は、有機化学の分野でよく知られたものであり、その代表例としては、ビナロンを例示できる。

上記製法 a) の実施に際しては、適当な希釈剤として、すべての不活性な溶媒を挙げることができる。

斯かる希釈剤の例としては、水；エーテル類例えば、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチ

リウムの存在下で反応させることによって目的化合物を得ることができる。

上記製法 b) の実施に際しては、適当な希釈剤として、すべての不活性な溶媒を挙げることができる。

斯かる希釈剤の例としては、水；脂肪族、環脂脂肪族および芳香族炭化水素類（場合によっては塩素化されてもよい）例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素、エチレンクロライド、クロルベンゼン、ジクロロベンゼン；その他、を挙げることができる。

製法 b) の実施にあたっては、触媒の存在下で行うことが好ましく、斯かる触媒の例としては、 $N,N$ -ジメチルアニリンを挙げることができる。

製法 b) は、実質的に広い温度範囲内において実施することができる。一般には、約 0~約 200℃、好ましくは、約 20~約 150℃の間で実施できる。また、諸反応は常圧の下で行うことが望ましいが、加圧または減圧下で操作することも

できる。

製法 b) を実施するに当っては、例えば式 (I a) の化合物 1 モルに対し、ハロゲン化剤を 1 モル量乃至 10 倍モル、例えばハロゲン化剤と溶媒を兼ねたオキシ塩化リン存在下で反応させることによって目的化合物を得ることができる。

上記製法 c) の実施に際しては、適当な希釈剤として、すべての不活性な溶媒を挙げることができる。

斯かる希釈剤の例としては、水；アルコール類例えば、メタノール、エタノール、iso-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール；等を挙げることができる。

製法 c) は、実質的に広い温度範囲内において実施することができる。一般には、約 0 ～ 約 150℃、好ましくは、約 20 ～ 約 100℃ の間で実施できる。また、諸反応は常圧の下で行うことが望ましいが、加圧または減圧下で操作することもできる。

製法 c) を実施するに当っては、例えば式 (I

製法 d) を実施するに当っては、例えば式 (V) の化合物 1 モルに対し、式 (VI) の化合物を 1 モル量乃至 1.2 倍モル、不活性溶媒例えばテトラヒドロフラン及び酢酸中で反応させることによって目的化合物を得ることができる。

本発明の活性化合物は、除草剤として使用することができる。

雑草とは広義には、望ましくない場所に生育するすべての植物を意味する。

本発明化合物は、使用濃度によって非選択性または選択性除草剤として作用する。

本発明の活性化合物は、例えば下記の植物との間で使用できる。

双子葉雑草の属： カラシ (Sinapis)、マメグンバイナズナ (Lepidium)、ヤエムグラ・キヌタソウ (Galium)、ハコベ (Stellaria)、アカザ・アリタソウ (Chenopodium)、イラクサ (Urtica)、ハンゴンソウ・ノボロギク・キオン (Senecio)、ヒユ・ハゲイトウ (Amaranthus)、スベリヒユ・マツバボタン (Portulaca)、オナモミ (Xanthium)、

b) の化合物 1 モルに対し、式 (IV) の化合物を 1 モル量乃至 2 倍モル、不活性溶媒例えばメタノール中で反応させることによって目的化合物を得ることができる。

上記製法 d) の実施に際しては、適当な希釈剤として、エーテル類例えば、ジ-iso-プロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン；ニトリル類例えば、アセトニトリルを挙げることができる。

製法 d) を実施するに当っては、酸結合剤の存在下で行うことが必要であり、斯かる酸結合剤としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物、例えばナトリウムメトキシド、カリウムtert-ブトキシドを挙げることができる。

製法 d) は、実質的に広い温度範囲内において実施することができる。一般には、約 0 ～ 約 200℃、好ましくは、約 20 ～ 約 150℃ の間で実施できる。また、諸反応は常圧の下で行うことが望ましいが、加圧または減圧下で操作することもできる。

アサガオ (Ipomoea)、ミチヤナギ (Polygonum)、ブタクサ (Ambrosia)、ノアザミ・フジアザミ (Cirsium)、ノゲシ (Sonchus)、ナス・ジャガイモ (Solanum)、イヌガラシ (Rorippa)、オドリコソウ (Lamium)、クワガタソウ・イヌノフグリ (Veronica)、チョウセンアサガオ (Datura)、スミレ・パンジー (Viola)、チシマオドロ (Galeopsis)、ケシ (Papaver)、ヤグルマギク (Centaurea)、ハキダメギク (Galinsoga)、キカシグサ (Rotala)、アゼナ (Lindernia) 等々。

双子葉栽培植物の属： ワタ (Gossypium)、グイズ (Glycine)、フダンソウ・サトウダイコン (Beta)、ニンジン (Daucus)、インゲンマメ・アオイマダ (Phaseolus)、エンドウ (Pisum)、ナス・ジャガイモ (Solanum)、アマ (Linum)、サツマイモ・アサガオ (Ipomoea)、ソラマメ・ナンテンハギ (Vicia)、タバコ (Nicotiana)、トマト (Lycopersicon)、ナンキンマメ (Arachis)、アブラナ・ハクサイ・カブラ・キャベツ (Brassica)、アキノノゲシ (Lactuca)、キュウリ・メロン (Cucumis)、

カボチャ (Cucurbita) 等々。

単子葉雑草の属： ヒエ (Echinochloa)、エノコロ・アワ (Setaria)、キビ (Panicum)、メヒシバ (Digitaria)、アワガエリ・チモシー (Phleum)、イチゴツナギ・スズメノカタビラ (Poa)、ウシノケグサ・トボシガラ (Festuca)、オヒシバ・シコクビエ (Eleusine)、ドクムギ (Lolium)、キツネガヤ・イヌムギ (Bromus)、カラスムギ・オートムギ (エンバク) (Avena)、カヤツリグサ・バビルス・シチトウイ・ハマスゲ (Cyperus)、モロコシ (Sorghum)、カモジグサ (Agropyron)、コナギ (Monochoria)、テンツキ (Pimbristylis)、オモダカ・クワイ (Sagittaria)、ハリイ・クログワイ (Eleocharis)、ホタルイ・ウキヤグラ・フトイ (Scirpus)、スズメノヒエ (Paspalum)、カモノハシ (Ischaemum)、ヌカボ (Agrostis)、スズメノテッポウ (Alopecurus)、ギョウギシバ (Cynodon) 等々。

単子葉栽培植物の属： イネ (Oryza)、トウモロコシ・ポップコーン (Zea)、コムギ (Triticum)、

オオムギ (Bordeaux)、カラスムギ・オートムギ (エンバク) (Avena)、ライムギ (Secale)、モロコシ (Sorghum)、キビ (Panicum)、サトウキビ・ワセオバナ (Saccharum)、パイナップル (Ananas)、アスパラガス (Asparagus)、ネギ・ニラ (Allium) 等々。

本発明化合物の使用は、上記の植物に限定されることはなく、他の植物に対しても同様に適用され得る。また、使用濃度によって、活性化化合物は、雑草を非選択的に防除でき、例えば、工場等の産業用地、鉄道軌道、道路そして植林地並びに非植林地等に於いて使用できる。

更に、活性化化合物は、多年生植物栽培において、雑草防除に使用でき、例えば、植林、觀賞用植林、果樹園、ブドウ園、カンキツ果樹園、ナツ果樹園、バナナ栽培場、コーヒー栽培場、茶栽培場、ゴム栽培場、ギネアアブラヤシ栽培場、ココア栽培場、小果樹園及びホップ栽培地に適用でき、また一年生植物栽培に於いて、選択的雑草防除のために、適用できる。

本発明の活性化化合物は通常の製剤形態にすることができる。そして斯かる形態としては、液剤、エマルジョン、懸濁剤、水和剤、粉剤、泡沫剤、ペースト、粒剤、エアゾール、活性化化合物浸潤—天然及び合成物、マイクロカプセル、そしてULV (コールドミスト (cold mist)、ウォームミスト (warm mist)) を挙げることができる。

これらの製剤は、公知の方法で製造することができる。斯かる方法は、例えば、活性化化合物を、展開剤、即ち、液体希釈剤；液化ガス希釈剤；固体希釈剤又は担体、場合によっては界面活性剤、即ち、乳化剤及び／又は分散剤及び／又は泡沫形成剤を用いて、混合することによって行なわれる。

展開剤として水を用いる場合には、例えば、有機溶媒はまた補助溶媒として使用することができる。

液体希釈剤又は担体としては、概して、芳香族炭化水素類 (例えば、キシレン、トルエン、アルキルナフタレン等)、クロル化芳香族又はクロル化脂肪族炭化水素類 (例えば、クロロベンゼン類、

塩化エチレン類、塩化メチレン等)、脂肪族炭化水素類 (例えば、シクロヘキサン等、パラフィン類 (例えば、鉱油留分等))、アルコール類 (例えば、ブタノール、グリコール及びそれらのエーテル、エステル等)、ケトン類 (例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン又はシクロヘキサノン等)、強極性溶媒 (例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等) そして水も挙げることもできる。

液化ガス希釈剤又は担体は、常温常圧でガスであり、その例としては、例えば、ブタン、プロパン、窒素ガス、二酸化炭素、そしてハロゲン化炭化水素類のようなエアゾール噴射剤を挙げることができる。

固体希釈剤としては、土壌天然鉱物 (例えば、カオリン、クレイ、タルク、チョーク、石英、アタパルガイド、モンモリロナイト又は珪藻土等)、土壌合成鉱物 (例えば、高分散ケイ酸、アルミナ、ケイ酸塩等) を挙げることができる。

粒剤のための固体担体としては、粉碎且つ分別

された岩石（例えば、方解石、大理石、軽石、海泡石、白雲石等）、無機及び有機物粉の合成粒、そして有機物質（例えば、おがくず、ココヤシの実のから、とうもろこしの穂軸そしてタバコの茎等）の細粒体を挙げることができる。

乳化剤及び／又は泡沫剤としては、非イオン及び陰イオン乳化剤（例えば、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルコールエーテル（例えば、アルキルアリアルポリグリコールエーテル、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アリアルスルホン酸塩等））、アルブミン加水分解生成物を挙げることができる。

分散剤としては、例えば、リグニンサルファイト廃液、そしてメチルセルロースを包含する。

固着剤も、製剤（粉剤、粒剤、乳剤）に使用することができ、斯かる固着剤としては、カルボキシメチルセルロースそして天然及び合成ポリマー（例えば、アラビアゴム、ポリビニルアルコールそしてポリビニルアセテート等）を挙げることができる。

ン、1-アミノ-6-エチルチオ-3-(2,2-ジメチルプロピル)-1,3,5-トリアジン-2,4(1H,3H)-ジオン、又はN-(2-ベンゾチアゾリル)-N,N'-ジメチルウレア等々；さとうきび栽培に於ける雑草防除に対して、4-アミノ-3-メチル-6-フェニル-1,2,4-トリアジン-5(4H)-オン等々；大豆栽培に於ける雑草防除に対して、4-アミノ-6-(1,1-ジメチルエチル)-3-メチルチオ-1,2,4-トリアジン-5(4H)-オン等々。

驚くべきことに、本発明化合物のいくつかの混合剤はまた、相乗効果を現す。

本発明の活性化合物を使用する場合、そのまま直接使用するか、又は散布用調製液、乳剤、懸濁剤、粉剤、ペーストそして粒剤のような製剤形態で使用するか、又は更に希釈して調製された使用形態で使うことができる。

活性化合物は、液剤散布(watering)、噴霧(spraying atomising)、散粒等で使うことが

着色剤を使用することもでき、斯かる着色剤としては、無機顔料（例えば酸化鉄、酸化チタンそしてブルシアンプルー）、そしてアリザリン染料、アゾ染料又は金属フタロシアニン染料のような有機染料そして更に、鉄、マンガン、ボロン、銅、コバルト、モリブデン、亜鉛のそれらの塩のような微量要素を挙げることができる。

該製剤は、一般には、前記活性成分を0.1~95重量%、好ましくは0.5~90重量%含有することができる。

本発明の活性化合物はそれ自体で、又はそれらの製剤形態で、雑草防除のために、使用でき、また公知除草剤との混合剤としても、使用でき、斯かる混合剤は、最終的製剤形態又はタンクミックスの双方を可能にしている。

混合剤としての可能な組み合わせとしては、例えば、下記の公知除草剤を例示できる。

末穀類栽培に於ける雑草防除に対して、4-アミノ-6-(1,1-ジメチルエチル)-3-エチルチオ-1,2,4-トリアジン-5(4H)-オ

できる。

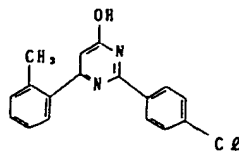
本発明活性化合物は、植物の発芽前及び発芽後のいずれにも、使用することができる。またそれらは播種前に、土壌中に取り込まれることもできる。

活性化合物の濃度は、実質範囲内でかえることができる。それは、望むべき効果の性質によって、基本的に異なる。除草剤として使用する場合、使用濃度としては、例えば、1ヘクタール当り、活性化合物として、約0.1~約10kg、好ましくは約0.2~約5kgを例示できる。

次に本発明化合物の製造及び用途を下記の実施例により、具体的に示すが、本発明はこれのみに限定されるべきものではない。

製造例：

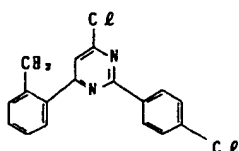
実施例1



ナトリウムメトキシド (4.3 g) のメタノール (80 ml) 溶液に2-メチルベンゾイル酢酸エチルエステル (14.8 g) を加え、室温にて15分攪拌する。この溶液に4-クロロフェニルグアニジン (10.8 g) を加え20時間加熱還流する。反応後、減圧下に溶媒を留去し、残渣に水を加え希塩酸で中和する。生成した結晶を濾取し、エタノールで再結晶すると2-(4'-クロロフェニル)-4-ヒドロキシ-6-(2'-メチルフェニル)ピリミジン (16.3 g) を得る。

mp. 254 ~ 256.5 °C

#### 実施例 2

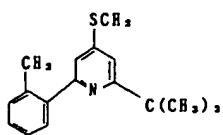


2-(4'-クロロフェニル)-4-ヒドロキシ-6-(2'-メチルフェニル)ピリミジン (5.8 g) を室温にてオキシ塩化リン (20 ml) に加え、

減圧下に濃縮し、ジクロロメタン (30 ml) で2回抽出する。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下に溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると2-(4'-クロロフェニル)-4-メチルメルカプト-6-(2'-メチルフェニル)ピリミジン (1.40 g) を得る。

mp. 90 ~ 93 °C

#### 実施例 4

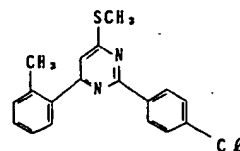


カリウムtert-ブトキシド (1.35 g) をテトラヒドロフラン (THF) (30 ml) に加え、これにピナコロン (0.50 g) を加え室温にて30分攪拌する。この溶液に、3,3-ビス(メチルチオ)-1-(2'-メチルフェニル)-2-プロペン-1-オン (1.43 g) を加えさらに室温にて1時間攪拌する。反応液に酢酸アンモニウム

40分間加熱還流する。反応後、減圧下に過剰のオキシ塩化リンを除去する。残渣をクロロホルム (60 ml) に溶解し、氷 (約100 g) に注ぎ、アンモニア水で中和する。有機層を取り、さらにクロロホルム (50 ml) で抽出し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: エーテル) で精製すると4-クロロ-2-(4'-クロロフェニル)-4-(2'-メチルフェニル)ピリミジン (5.6 g) を得る。

mp. 112 ~ 113 °C

#### 実施例 3

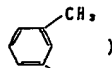


4-クロロ-2-(4'-クロロフェニル)-4-(2'-メチルフェニル)ピリミジン (1.56 g) のメタノール溶液にメチルメルカプトナトリウム (15%) を加え、3時間加熱還流する。反応後、

(3.85 g) 及び、酢酸 (50 ml) を加えて加熱し、THFを留去する。この後、5時間還流し、減圧下に濃縮する。残渣に少量の水を加え炭酸カリウムでアルカリ性としジクロロメタン (30 ml) で2回抽出する。無水炭酸カリウムで乾燥後、減圧下に溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、油状の2-tert-ブチル-4-メチルメルカプト-6-(2'-メチルフェニル)ピリミジン (0.86 g) を得る。

<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm)

1.37 (9H, s, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

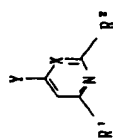
2.24 (3H, s, )

2.46 (3H, s, -S-CH<sub>3</sub>)

6.87 ~ 7.43 (6H, m)

上記実施例1~4と同様の方法により得ることができる化合物を、上記実施例で製造した化合物と共に下記第1表に示す。

第 1 表



化合物 No.	$R^1$	$R^2$	X	Y	m.p. (°C)
1			-N=	-SCH <sub>3</sub>	90~93
2			-N=	-OH	254~ 256.5
3			-N=	-Cl	112~113

第 1 表 (続)

化合物 No.	$R^1$	$R^2$	X	Y	m.p. (°C)
4			-N=	-SCH <sub>3</sub>	
5			-N=	-SCH <sub>3</sub>	
6			-N=	-SCH <sub>3</sub>	
7			-N=	-SCH <sub>3</sub>	


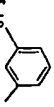

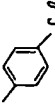




第 1 表 (続)

化合物 No.	$R^1$	$R^2$	X	Y	m.p. (°C)
8			-N=	-SCH <sub>3</sub>	
9			-N=	-SCH <sub>3</sub>	
10			-CH=	-SCH <sub>3</sub>	物性値は前 記実施例 4 に記載
11			-CH=	-SCH <sub>3</sub>	




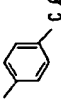
第 1 表 (続)

化合物 No.	$R^1$	$R^2$	X	Y	m.p. (°C)
12			-CH=	-SCH <sub>3</sub>	
13			-CH=	-SCH <sub>3</sub>	
14			-CH=	-SCH <sub>3</sub>	74~75.5
15			-N=	-NHCH <sub>3</sub>	

第 1 表 (続)

化合物 No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Y	m.p. (°C)
16			-N=	-NHCH <sub>3</sub>	
17			-N=	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
18			-N=	-OH	
19			-N=	-Cl	

第 1 表 (続)

化合物 No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Y	m.p. (°C) n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5820
20			-N=	-SCH <sub>3</sub>	
21			-N=	-SCH <sub>3</sub>	

## 生物試験例：－

下記に示す除草効力の判定は、供試植物の調査時に於ける生育状態を観察し、無処理（化合物を処理していない）区の植物の生育状態と同じか、又はほぼ同じものを、評価「0」とし、枯死ないし、生育が完全に阻害されているものを「1.0.0」とし、パーセント制御として、評価されている。

## 試験例 1 畑地雑草茎葉処理試験

## 活性化合物の調製

担 体： アセトン 5 重量部

乳化剤： ベンジルオキシポリグリコールエーテル 1 重量部

活性化合物の調製薬剤は 1 重量部の活性化合物と、上記の分量の担体及び乳化剤とを混合し、乳剤として得られる。その調製薬剤の所定量を水で希釈して調製する。

## 試験方法：

温室内に於いて、畑土壌をつめた 500 cm<sup>2</sup> ボットにノビエ、アオビユ及び乾田直播用として、イネ（品種：日本晴）の各種子を混入した土壌を

1 cm の深さに覆土した。温室内で、10 日間生育させ、その後上記調製の所定量の薬剤を、各試験ボットの供試植物体の茎葉部に均一になるように散布処理した。処理 3 週間後に効力を判定した。その結果を第 2 表に示す。

第 2 表

化合物 No.	有効成分量 (kg/ha)	除草効力 (%)		
		ノビエ	アオビユ	イネ
1	2	80	100	10
3	2	60	100	0
10	2	80	90	10

## 試験例 2 畑地雑草発芽前土壌処理試験

温室内に於いて、畑土壌をつめた 500 cm<sup>2</sup> ボットに、ノビエ、アオビユ及び乾田直播用として、イネ（品種：日本晴）の各種子を混入した土壌を 1 cm の深さに覆土した。1 日後、前記試験例 1 と同様に調製した所定量の薬剤を、各試験ボットの

土壌表層に均一に散布した。処理4週間後に効力を判定した。その結果を第3表に示す。

第 3 表

化合物 No	有効成分量 (kg/ha)	除草効力 (%)		
		ノビエ	アオビユ	イネ
1	2	80	100	0
3	2	60	90	0

## 試験例3 水田雑草に対する効力試験

1/2,000 アールのポット(25×20×9cm)に水田土壌を充填し、2.5葉期(草丈:15cm位)の水稲苗(品種:日本晴)を1ポット当り、1株3本植えとし、2ヶ所移植した。更にタイヌビエ、タマガヤツリ、ホタルイ、コナギ及び一年生広葉雑草(アゼナ、キカシグサ、ミゾハコベ、ヒメミゾハギ、アブノメ等)の種子を播き、湿润状態に保った。2日後約2~3cm湛水し、水稲移植5日後、前記試験例1と同様に調製した所定量の薬液

をビベットで水面処理した。その後は約3cmの湛水状態を保ち、薬剤処理4週間後に効力を判定した。その結果を第4表に示す。

第 4 表

化合物 No	有効成分量 (kg/ha)	除草効力 (%)					
		A	B	C	D	E	F
1	2	60	100	90	100	80	0
10	2	—	90	100	100	90	0
14	2	—	90	90	90	90	0

表中、 A:ノビエ B:タマガヤツリ  
C:ホタルイ D:コナギ  
E:広葉雑草 F:移植水稲

特許出願人 日本特殊農薬製造株式会社  
代理人の氏名 川 原 田 一 徳

## 第1頁の続き

⑤Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号
A 01 N 43/40	1 0 2	8930-4H
43/54	B	8930-4H
C 07 D 213/68		6701-4C
213/70		6701-4C
213/74		6701-4C
239/30		6529-4C
239/34		6529-4C
239/36		6529-4C
239/38		6529-4C
239/42	Z	6529-4C
401/04	2 3 9	8213-4C
403/04		8213-4C

## 手続補正書

平成 2年10月23日

特許庁長官 植 松 敏 殿

1. 事件の表示 特願平 2-155334号

2. 発明の名称 除草性2, 4, 6-トリ置換芳香族ヘテロ環類

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 日本特殊農業製造株式会社

4. 代理人

郵便番号 105

住 所 東京都港区愛宕1丁目2番2号第9森ビル8階  
電話 東京(434)2951~3

氏 名 (6435) 弁理士 川 原 田 一 穂



5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する請求項の数:

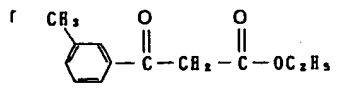
7. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容 別紙の通り

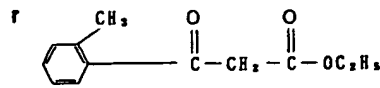


## 補正の内容

(1) 明細書第14頁末行に、



とあるを、

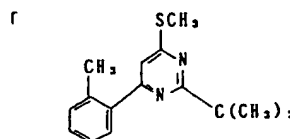


と補正する。

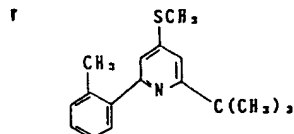
(2) 同第16頁第2行に、

「4-クロロ-2-(4'-クロロフェニル)-4-」とあるを、「4-クロロ-2-(4'-クロロフェニル)-6-」と補正する。

(3) 同第17頁第2行に、



とあるを、



と補正する。

(4) 同第19頁第7行に、

「-2-(4'-クロロフェニル)-4-(2'-メチ」とあるを、「-2-(4'-クロロフェニル)-6-(2'-メチ」と補正する。

(5) 同第22頁第6行に、「水」とあるを削除する。

(6) 同第36頁第8行に、

「フェニル)-4-(2'-メチルフェニル)ピリミ」とあるを、「フェニル)-6-(2'-メチルフェニル)ピリミ」と補正する。

(7) 同第46頁第1行及び下より第2行に、

「1cm」とあるを、「0.5 cm」と補正する。

以 上